

**Offenlegungsschrift 1470 920**

Aktenzeichen: P 14 70 920.7 (P 29131)

Anmeldetag: 4. April 1962Offenlegungstag: 27. März 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 21. April 1961

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 115838

Bezeichnung: Überführen von Lösungspolymeren in zusammengesetzte Massen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. (V. St. A.)

Vertreter: Zumstein, Dr. F.; Assmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E.;  
Koenigsberger, Dr. R.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Rion, Pat Frea, Borger, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 2. 4. 1968  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1470920

TELEFON: 229476  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91139  
BANKKONTO:  
ANKHAUS H. AUFHAUSER.

MÜNCHEN 2,  
BRAUHAUSSTRASSE 4/III

1470920

A 61730  
Dr.Th./T.

Phillips Petroleum Company  
Bartlesville, Oklahoma (USA)

Überführen von Lösungspolymeren in zusammen-  
gesetzte Massen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Über-  
führen von Polymeren, welche nach einem Lösungspolymerisa-  
tionsverfahren hergestellt sind, in zusammengesetzte Massen.

Es hat sich kürzlich auf dem Gebiet der Dienpolymeri-  
sation beträchtliches Interesse an der Entwicklung von ge-  
wissen sogenannten stereospezifischen Katalysatoren erge-  
ben. Diese Katalysatoren bieten die Möglichkeit zur Er-  
zeugung eines Polymeren, welches eine erwünschte Konfigura-  
tion aufweist. Eingeschlossen unter den sehr wesentlichen  
von diesen Polymeren sind cis-Polybutadiene und cis-Polyiso-

909813/1451

prene mit Eigenschaften, welche sehr dicht denjenigen von natürlichem Kautschuk gleichen, ferner trans-Polybutadiene, welche in mancher Hinsicht Guttapercha oder Balata ähneln, und Butadien-Styrol-Blockmischpolymerisate mit brauchbaren Eigenschaften für viele spezialisierte Anwendungszwecke. Die Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren werden üblicherweise dadurch ausgeführt, daß man die Monomeren mit dem Katalysator in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels in Berührung bringt. Wenn man in dieser Weise arbeitet, umfaßt der aus der Polymerisationszone ausfließende Strom eine Lösung des Polymeren in dem Verdünnungsmittel. Bei der Gewinnung des Polymeren aus der Lösung wird das Verdünnungsmittel durch Abziehen mittels Dampf oder gewisse andere geeignete Arbeitsweisen entfernt. Danach wird das Polymer getrocknet und in geeigneter Weise für die nachfolgende Verpackung und Lagerung vor der endgültigen Anwendung behandelt. Bei vielen Anwendungen werden die gewonnenen Polymeren in geeigneter Weise in zusammengesetzte Massen übergeführt und gehärtet. Beispielsweise werden bei der Herstellung von Fahrzeugreifen die Polymeren mit verschiedenen Bestandteilen für die zusammengesetzten Massen vermischt, beispielsweise mit Füllstoffen, Härtemitteln, Beschleunigern, Streckmitteln und Weichmachern, woraufhin die Gemische gespritzt bzw. gepreßt und vulkanisiert werden. Die Einarbeitung der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen wird

909813/1451

ORIGINAL INSPECTED

üblicherweise durch mechanisches Mischen erzielt, beispielsweise auf einer Walze, in einem Banbury-Mischer oder in einer ähnlichen Knet- oder Mischvorrichtung. Dieser Mischvorgang erfordert Einrichtungen in großem Umfang, verbraucht beträchtliche Zeit und benötigt einen großen Kraftaufwand. Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zum Überführen von Lösungspolymeren in zusammengesetzte Massen, wobei die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren überwunden werden.

Andere Vorteile der Erfindung sind für den Fachmann aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zum Überführen von Polymeren in zusammengesetzte Massen geschaffen, bei welchem die erwünschten Bestandteile der zusammengesetzten Massen zu dem betreffenden Polymeren hinzugegeben werden, während es sich in Lösung in seinem Polymerisationsverdünnungsmittel befindet; ferner werden die betreffenden Bestandteile der zusammengesetzten Massen eingehend mit der Polymerenlösung gemischt, und es wird das Polymere von dem genannten Verdünnungsmittel abgetrennt.

Die Bestandteile für die zusammengesetzten Massen werden vorzugsweise zu der Polymerenlösung als Dispersion in einem flüssigen Kohlenwasserstoff hinzugegeben. Die Bezeichnung "Dispersion", wie sie in diesem Zusammenhang benutzt wird, umfaßt sowohl Lösungen als auch Suspensionen.

909813/1454

BAD ORIGINAL

COPYRIGHT 1960

Es ist ersichtlich, daß Dispersionen von einem oder mehreren der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen zu der Polymerenlösung gesondert hinzugegeben werden können oder daß eine Dispersion von sämtlichen Bestandteilen hergestellt und hinzugefügt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt das Verfahren die Stufen (1) der Herstellung einer Dispersion aus Füllstoff, Weichmacher, Vulkanisationsmittel und Beschleunigungsaktivator in einem flüssigen Kohlenwasserstoff, (2) Zugabe der Dispersion zu einem Polymeren, während es sich noch in Lösung in seinem Polymerisationsverdünnungsmittel befindet, (3) eingehendes Vermischen der Dispersion und der Polymerenlösung und (4) Abtrennen des Polymeren vom dem flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher bei der Herstellung der Dispersion und als Polymerisationsverdünnungsmittel angewendet wurde, wodurch man ein Polymerprodukt erhält, welches vermischt die vorstehend genannten Bestandteile für zusammengesetzte Massen enthält. Wenn es danach erwünscht ist, daß man das kautschukartige Polymere vulkanisiert, welches die vorstehend erwähnten Bestandteile für zusammengesetzte Massen enthält, wird ein Vulkanisationsbeschleuniger hinzugegeben, und das sich ergebende Gemisch wird einer geeigneten Vulkanisationstemperatur unterworfen. Die Vulkanisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 138° bis 204°C (280° bis 400°F), obwohl die besondere ange-

909813/1451

BAD ORIGINAL

27-10-10 0243

wendete Temperatur von dem speziellen verwendeten Härtesystem abhängt. Es ist zu beachten, daß die Erfindung nicht auf irgendwelche besonderen Vulkanisationsbedingungen beschränkt ist. Es wird bevorzugt, daß man in dieser Weise verfährt, da das sich ergebende vulkanisierte Material Eigenschaften aufweist, welche gegenüber denjenigen eines vulkanisierten Materials überlegen sind, das durch Zugabe des Beschleunigers zu der Polymerenlösung zusammen mit den anderen Bestandteilen für die zusammengesetzten Massen hergestellt ist.

Bei der Herstellung der Dispersion und beim Mischen der Dispersion mit der Polymerenlösung kann irgendeine geeignete mechanische Dispergiereinrichtung angewendet werden, beispielsweise eine Kolloidmühle oder ein Waring-Mischer. Die Menge der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen, wie sie bei der Herstellung der Dispersion angewendet werden, können über einen ziemlich breiten Bereich variieren. Im allgemeinen umfaßt die Menge der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen von 1 bis 35 Gew.-% der gesamten Dispersion, d.h. des flüssigen Kohlenwasserstoffes und der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen. Die Polymerenmenge in Lösung in dem Polymerisationsverdünnungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerenlösung.

Es ist üblicherweise bevorzugt, daß der flüssige Kohlenwasserstoff, welcher bei der Herstellung der Dispersion

909813/1451

BAD ORIGINAL

der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen angewendet wird, und das Material, welches als Polymerisationsverdünnungsmittel verwendet wird, gleich sind. Es ist jedoch zu beachten, daß die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche bei den beiden Vorgängen eingesetzt werden, unterschiedlich sein können. Geeignete flüssige Kohlenwasserstoffe umfassen Aromaten, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol und Äthylbenzol. Paraffine und Cycloparaffine können ebenfalls zur Anwendung gebracht werden, und Beispiele dieser Materialien umfassen normal-Butan, normal-Pentan, Isopentan, normal-Hexan, Isohexan, 2,2,4-Trimethylpentan (Isocotan), normal-Decan, normal-Dodecan, Cyclohexan und Methyleyclohexan. Es ist ersichtlich, daß Gemische von diesen verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen entweder als Polymerisationsverdünnungsmittel oder als Dispersionsmedium angewendet werden können. Die Entfernung des flüssigen Kohlenwasserstoffe und Gewinnung des in eine Masse übergeführten Polymeren werden vorzugsweise durch Absiechen mittels Dampf erzielt. Es kann jedoch irgendeine andere geeignete Arbeitsweise angewendet werden, beispielsweise Koagulierung durch Alkohol. Das Produkt, welches in Form einer Kautschukmasse vorliegt, die die dadurch koagulierten Bestandteile für die zusammengesetzten Massen enthält, wird daraufhin getrocknet. Wenn der Beschleuniger zu der Polymerenlösung mit den anderen Bestandteilen für die zusammengesetzten Massen hinzugegeben wird, wird be-

909813/1451

BAD ORIGINAL

vorzugt, daß die Temperatur, welche bei der Entfernung des flüssigen Kohlenwasserstoffes und beim Trocknen des Polymeren angewendet wird, unterhalb von etwa 121°C (250°F) gehalten wird, damit die Zerstörung des Beschleunigers unter gleichzeitigen unerwünschten Wirkungen auf den Kautschuk bei den nachfolgenden Spritz- bzw. Press- und Härtevorgängen vermieden wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist auf irgendein Polymeres anwendbar, welches durch eine Lösungspolymerisationsweise hergestellt ist und anschließend mit den verschiedenen Bestandteilen für die zusammengesetzten Massen zu vermischen ist. Das Verfahren ist insbesondere auf kautschukartige Polymere anwendbar, welche aus einem Polymerisationsverfahren in Lösung in einem flüssigen Kohlenwasserstoff gewonnen werden. Diese Polymeren werden üblicherweise dadurch hergestellt, daß man ein konjugiertes Dien mit einem Gehalt von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, welcher ein Organometall von einem Metallhydrid umfaßt. Beispiele von solchen Katalysatorsystemen schließen die folgenden ein: (1) ein Organometall, z.B. ein Trialkylaluminium, wie beispielsweise Triisobutylaluminium, und Titan-tetrajodid; (2) ein Trialkylaluminium, Titan-tetrajodid und Titan-tetrachlorid; (3) ein Trialkylaluminium, ein Titan-chlorid oder -bromid und Jod; und (4) eine Kobalt- oder Nickelverbindung und ein Alkyl-

909813/1451

BAD ORIGINAL



aluminiumhalogenid. Diese letzteren Katalysatorsysteme sind bei der Erzeugung eines Polybutadiens wirksam, welches einen hohen prozentualen Anteil, z.B. 85 bis 98 % und mehr, an cis-1,4-Addition enthält. Nachstehend werden Beispiele für Katalysatorsysteme angegeben, welche bei der Erzeugung von cis-Polyisoprenen wirksam sind: (1) Organolithiumverbindungen, wie z.B. n-Butyllithium, und (2) ein Trialkylaluminium und Titan-tetrachlorid. Polybutadiene, welche einen hohen prozentualen Anteil von trans-1,4-Addition enthalten, können gemäß der Erfindung ebenfalls in zusammengesetzte Massen übergeführt werden, und Katalysatoren, welche für die Herstellung dieses Materials geeignet sind, schließen folgende ein: (1) ein komplexes Aluminiumhydrid, wie beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid, und Titan-tetraiodid und (2) Lithiumaluminiumhydrid, ein Titan-chlorid und elementares Jod. Kautschukartige Polymere von Polybutadien, welche einen hohen prozentualen Anteil von 1,2-Addition enthalten und in Gegenwart des Katalysators hergestellt sind, welcher Molybdän-pentachlorid und eine Organoverbindung von Zink oder Quecksilber umfaßt, beispielsweise Dimethylzink oder Di-n-butyl-quecksilber, sind für das Verfahren gemäß der Erfindung ebenfalls anwendbar. Beispiele von konjugierten Dienen, welche mit Katalysatoren in Lösungspolymerisationsverfahren polymerisiert werden können, umfassen 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 2-Methoxybutadien, 1,3-Hexadien, 1,3-

909813/1451

JANUARY 1965  
BAD ORIGINAL

Octadien, 1,3-Dodecadien und 2-Phenyl-1,3-butadien. Diese konjugierten Diene können entweder allein oder in Vermischung mit jedem anderen und bzw. oder mit einer oder mehreren Verbindungen polymerisiert werden, welche eine aktive  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{Gruppe}$  enthalten, die damit mischpolymerisierbar ist. Geeignete Mischmonomere, welche diese Gruppe enthalten, umfassen Styrol, Acrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Methylvinyläther, Äthylen, Propylen, 1-Buten, 1-Propen und 1-Octen. Kautschukartige Polymere und Mischpolymere von Mono-1-olefinen, welche in Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt sind, können gemäß der Erfindung ebenfalls in zusammengesetzte Masse übergeführt werden. Ein Beispiel dieser letzteren Polymeren ist ein Äthylen-Propylen-Mischpolymeres, welches in einem Lösungspolymerisationsverfahren unter Anwendung eines Trialkylaluminium-Titanchlorid-Katalysators hergestellt ist.

Die Bestandteile für die zusammengesetzten Massen, welche zu der Polymerenlösung als Dispersion in einem flüssigen Kohlenwasserstoff hinzugegeben werden, sind in der Kautschuktechnik bekannt. Die verwendeten Bestandteile für die zusammengesetzten Massen umfassen einen oder mehrere Füllstoffe, Weichmacher und Härtemittel. Die Gesamtmenge des angewendeten Füllstoffes liegt üblicherweise im Bereich von 25 bis 150 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Kautschuk. Es ist jedoch zu beachten, daß kleinere oder größere Mengen

909813/1451

BAD ORIGINAL

des Füllstoffes zur Anwendung gebracht werden können. Beispiele von geeigneten Füllstoffen, welche eingesetzt werden können, umfassen die verschiedenen Siliciumdioxiddtypen, Tone, Calciumcarbonat, Calciumsilikat, Titandioxyd und Ruß. Bei der Herstellung der zusammengesetzten Massen, welche bei der Erzeugung von Reifen eingesetzt werden sollen, ist es üblicherweise vorzuziehen, daß man Ruß anwendet. Weichmacher werden im allgemeinen in Mengen im Bereich zwischen 1,0 und 100 Gew.-Teilen Weichmacher je 100 Gew.-Teile Kautschuk angewendet. Die Menge an tatsächlich verwendetem Weichmacher hängt von dem erwünschten Weichmachungseffekt ab. Beispiele von geeigneten Weichmachern umfassen aromatische Extraktöle, Petroleum- bzw. Erdölweichmacher einschließlich Asphaltenen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Stickstoffgrundstoffen bzw. -trägern, kalten Teerprodukten, Kumpen-Inden-Harzen; und ferner Ester, wie beispielsweise Dibutylphthalat und Trikresylphosphat. Es ist ersichtlich, daß Gemische dieser Weichmacher angewendet werden können.

Die Härtemittel, welche in dem Härtesystem eingesetzt werden, umfassen ein Vulkanisationsmittel und im allgemeinen einen oder mehrere Vulkanisationsbeschleuniger zusammen mit einem oder mehreren Beschleunigeraktivatoren. Die Menge dieser Materialien, welche in dem System angewendet werden, fällt im allgemeinen in folgende Bereiche: 0,5 bis 5,0 Gew.-Teile Vulkanisationsmittel, 0,5 bis 3,0 Gew.-Teile Be-

909813/1451 ~~AV~~ BAD ORIGINAL

schleuniger, 0,5 bis 20,0 Gew.-Teile Beschleunigeraktivator, wobei sämtliche Bereiche auf 100 Gew.-Teile Kautschuk bezogen sind. Es ist zu beachten, daß Anteile der Härtemittel, welche außerhalb der vorstehend genannten Bereiche liegen, bei der praktischen Ausführung des Verfahrens gemäß der Erfindung angewendet werden können. Wie vorstehend ausgeführt, wird es bevorzugt, daß man den Beschleuniger aus den Bestandteilen für die zusammengesetzten Massen fortführt, wie sie ursprünglich zu der Polymerenlösung hinzugegeben sind, und daß man dieses Material mit dem Polymeren nach dessen Abtrennung von dem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel mischt. Wenn man gemäß dieser bevorzugten Arbeitsweise verfährt, wird der Beschleuniger zu dem Polymeren auf einer Walze hinzugegeben oder durch andere ähnliche Mittel gerade vor der Anwendung in der Fabrikation oder bei Preß- bzw. Spritzvorgängen damit gemischt. Ferner ist es oftmals erwünscht, daß man das Vulkanisationsmittel eher zu dieser Zeit als zu der Polymerenlösung hinzugibt, da die Anwesenheit dieses Materials das Vermischen der kleinen Menge an Beschleuniger erleichtert. Beispiele von geeigneten Vulkanisationsmitteln sind Schwefel, schwefelerzeugende Mittel, wie z.B. ein Thiuramdisulfid, ein Thiurampolysulfid oder ein Alkylphenolsulfid, ferner ein Peroxyd, wie z.B. Dicumylperoxyd oder Dibenzoylperoxyd. Wenn Peroxydverbindungen als Vulkanisationsmittel eingesetzt werden, sind der Beschleuniger und der Beschleu-

909813/1451

JALBAD ORIGINAL

nigeraktivator häufig nicht erforderlich und die Zugabe des Peroxyds wird vorzugsweise bis unmittelbar vor dem Spritzen bzw. Pressen und Härten aufgeschoben. Vulkanisationsbeschleuniger, welche angewendet werden können, umfassen Dithiocarbamate, Thiuramsulfide und Mercaptobenzothiazole. Beispiele von besonderen Verbindungen, welche als Vulkanisationsbeschleuniger geeignet sind, umfassen Zinkdiäthylthiocarbamat und N,N-Dimethyl-S-tert.-butylsulfenyldithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfid, 2,2'-Dibenzothiasyldisulfid, Butraldehydanilin, Mercaptobenzothiazol, N-Oxydiäthylen-2-benzothiazolsulfenamid und N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid. Materialien, welche beim Mischen angewendet werden, und als Beschleunigeraktivatoren wirken, schließen Metalloxyde ein, beispielsweise Zinkoxyd, Magnesiumoxyd und Litharge, welche in Verbindung mit sauren Materialien, wie Fettsäuren, angewendet werden, beispielsweise Stearinsäure, Oleinsäure und Myristinsäure. Es liegt ebenfalls innerhalb des Bereiches der Erfindung, daß man als saures Material Harzsäuren zur Anwendung bringt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Beispiele näher veranschaulicht.

#### Beispiel 1

Eine Reihe von Versuchen wurde durchgeführt, wobei cis-Polybutadiengrundmischungen hergestellt wurden. Bei der Her-

JANUARY 1967

909813/1451

BAD ORIGINAL

stellung der Grundmischungen wurden sämtliche Bestandteile für die zusammengesetzten Massen, d.h. Füllstoff, Weichmacher und Härtemittel, zu einer Lösung des Polymeren in Toluol hinzugegeben. Die hinzugefügten Mengen der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen sind nachstehend in Tabelle I veranschaulicht, wobei die Mengen in Gew.-Teilen je 100 Teile Polymeres angegeben sind.

Tabelle I

Kuß (Philblack 0)	50
Zinkoxyd	3
Stearinsäure	1
Flexamine (a)	1
Resin 731D (b)	3
Philrich 5 (c)	5
Schwefel	1,75
NOBS Special (d)	0,95

Fußnoten zu Tabelle I:

- (a) 65 % Diarylamin-keton-Reaktionsprodukt und 35 % N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin.
- (b) Ein disproportioniertes Pole-Harz, stabil gegenüber Wärme und Licht.
- (c) Aromatisches Petroleumöl bzw. Erdöl, Extruder und Weichmacher.
- (d) N-Oxydimethylenbenzothiazol-2-sulfenamid (Beschleuniger).

BAD ORIGINAL

909813/1451

ANWENDUNG

Die in Tabelle I veranschaulichten Bestandteile wurden zu der Polymerenlösung in Form von Dispersionen in Toluol hinzugegeben. Die Polymerenlösung enthielt etwa 7,5 Gew.-% Kautschuk. Das Gemisch wurde während der Einverleibung der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen und im Anschluß daran gerührt, um eine gleichförmige Vermischung zu erzielen. Das Gemisch wurde in ein Gefäß mit einem Fassungsvermögen von 60 Gallonen übergeführt, in welchem Toluol durch Abziehen mittels Dampf entfernt wurde. Die restliche Masse wurde dann in einem Drucklufttrockner bei etwa 60°C (140°F) getrocknet. Zwei Ansätze, nachstehend als Ansatz A und als Ansatz B bezeichnet, wurden hergestellt. Diese beiden Grundmischungen wurden jeweils in drei Teile für die Bewertung unterteilt. Der erste Teil wurde zwei Minuten lang auf einer Walze von 6" x 12" behandelt und in Bahnen ausgezogen; dem zweiten Teil wurde ein regelmäßiges kaltes Wiedermalen erteilt, und es erfolgte danach das Ausziehen in Bahnen; der dritte Teil wurde zwei Minuten lang in einem Banbury-Mischer gemischt und auf einer Walze von 6" x 12" in Bahnen ausgezogen, sobald er kalt war. Die Daten der Bewertung an diesen Materialien sind in der nachstehenden Tabelle II veranschaulicht.

BAD ORIGINAL

909813/1451

Tabelle II

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
Ansatz Nr.	A	B	A	B	A	B
Behandlung	Ohne Wie- derwalzen	Ohne Wie- derwalzen	Ohne Wie- derwalzen	Walzen Wieder- walzen	Banbury	Banbury
Gemischt Mooney <sup>(1)</sup>						
MS-1 1/1 100°C (212°F)	76	104	71	99	76	98
MS-4 100°C (212°F)	69	98	66	95	70	94
Brennen 138°C (280°F) Min. zu 5 Punkt-Mooney Anstieg <sup>(2)</sup>	9,9	9,4	10,3	8,8	11,0	9,0
$\gamma \times 10^4$ , Mol/ccm <sup>(3)</sup>	0,24	0,46	0,26	0,47	0,27	0,58
Bleibende Verformung $\%$ <sup>(4)</sup>	49,1	35,7	47,4	36,1	47,8	36,0
300 $\%$ Modul psi <sup>(5)</sup>	220	460	230	420	250	520
Zug psi <sup>(5)</sup>	560	950	740	990	730	1000
Dehnung $\%$ <sup>(5)</sup>	610	475	670	510	630	465
93°C (200°F) Zug psi <sup>(5)</sup>	530	860	620	880	760	980
Wärmeaufbau $\Delta T$ (°F)	-	159,0	-	145,2	-	161
Elastizität $\%$	48,9	51,3	50,6	53,8	49,0	51,9
Shore-A-Härte <sup>(8)</sup>	47,0	54,0	46,0	52,0	47,0	52,5
300 $\%$ Modul psi <sup>(5)</sup>	720	1110	750	1100	800	1220
Ofengealtert 24 Std. bei 100°C (212°F)						

909813/1411

BAD ORIGINAL



Fortsetzung Tabelle II

Zug psi (5)	1790	1700	1730	1730	1860	1830
Dehnung % (5)	580	415	530	410	565	400
Wärmeaufbau $\Delta T$ ( $^{\circ}F$ ) (6)	85,7	71,9	80,1	73,6	78,7	72,6
Elastizität % (7)	66,1	67,9	66,7	68,6	65,9	67,9

- (1) ASTM D927-55T, Mooney-Viscometer, kleiner Rotor,  $100^{\circ}C$  ( $212^{\circ}F$ ), 1,5 Minuten.
- (2) ASTM D1077-55T, Mooney-Viscometer, großer Rotor, Brennen in Minuten bis 5 Punktanstieg über Minimum-Mooney.
- (3) Bestimmt nach der Quellmethode von Kraus (angegeben in Rubber World, Oktober 1956). Dieser Wert stellt die Anzahl der wirksamen Vernetzungsketten je Einheitsvolumen Kautschuk dar. Je höher die Zahl liegt, desto mehr ist der Kautschuk quervernetzt. (vulkanisiert).
- (4) ASTM-D395-55, Methode B (modifiziert). Die Druckeinrichtungen werden mit 0,325 engl. Zoll-Abstandshaltern benutzt, um eine statische Kompression für die Einhalb-engl. Zoll-Stücke von 35 % zu geben. Testversuch für 2 Stunden bei  $100^{\circ}C$  ( $212^{\circ}F$ ) zuzüglich Relaxation für 1 Stunde bei  $100^{\circ}C$  ( $212^{\circ}F$ ).
- (5) ASTM-D412-51T, Scott-Zug-Vorrichtung L-6. Die Versuche wurden bei  $26,7^{\circ}C$  ( $80^{\circ}F$ ) angestellt, sofern nichts anderes angegeben ist.
- (6) ASTM-D623-52T, Methode A, Goodrich-Flexometer, 143 lbs./sq. engl. Zoll-Belastung, 0,175 engl. Zoll Hub. Die Testprobe ist ein gerader kreisförmiger Zylinder mit 0,7 engl. Zoll im Durchmesser und 1 engl. Zoll Höhe.
- (7) ASTM-D945-55 (modifiziert). Versley-Oscillograph. Die Testprobe ist ein gerader kreisförmiger Zylinder mit 0,7 engl. Zoll im Durchmesser und 1 engl. Zoll Höhe.

904413/1451  
 BAD ORIGINAL

Die Daten in Tabelle II veranschaulichen, daß härtbare Kautschukmassen durch Einverleibung der gesamten Mischungszusatzstoffe in die Polymerenlösung, welche aus einem Lösungspolymerisationssystem gewonnen wird, erhalten werden.

### Beispiel 2

Ein anderer Versuch wird durchgeführt, bei welchem ein cis-Polybutadiengrundansatz hergestellt wird. Bei diesem Versuch wird der Beschleuniger aus der Dispersion der Bestandteile für die zusammengesetzten Massen fortgelassen, d.h. aus der Dispersion, welche mit der Polymerenlösung gemischt wird. Auf diese Weise werden Dispersionen, welche Füllstoff, Weichmacher, Vulkanisationsmittel und Beschleunigungsaktivator enthalten, zu der Polymerenlösung hinzugegeben. Die besonderen Bestandteile für die zusammengesetzten Massen, welche in dieser Weise hinzugefügt werden, sind in der nachstehenden Tabelle III veranschaulicht, wobei die Anteile in der Tabelle in Gew.-Teilen je 100 Teile Lösung angegeben sind.

### Tabelle III

Ruß (Phylblack O)	50
Zinkoxyd	3
Stearinsäure	1
Flexamine (1)	1
Resin 731 D (1)	3
Phylrich 5 (1)	5
Schwefel	1,75

909813/1451

BAD ORIGINAL

(1) Vgl. entsprechende Fußnoten gemäß Tabelle I.

Die vorstehend angegebenen Bestandteile werden zu der Polymerenlösung als Dispersionen in Toluol hinzugefügt. Die Polymerenlösung wie in Beispiel 1 enthält etwa 7,5 Gew.-% Polymeres. Das Gemisch wird während der Zugabe der Dispersionen und im Anschluß daran wenige Minuten lang gerührt. Toluol wird danach aus dem Gemisch mittels Dampf abgezogen; anschließend wird das restliche Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur in einem Drucklufttrockner entfernt.

Etwa 0,95 Teile NOBS-special (Beschleuniger) werden auf einer Walze zu dem getrockneten Polymeren hinzugegeben. Nachdem das Vermischen des Polymeren und des Beschleunigers vollendet ist, wird das Polymere bewertet. Der Mooney-Wert der zusammengesetzten Masse des Polymeren im Vergleich mit dem Wert des Polymeren gemäß Beispiel 1 ist um etwa 50 % verringert, und die Brennzeit ist im wesentlichen verdoppelt.

Nach einer Härtung des Polymeren von 30 Minuten bei etwa 152°C (307°F) zeigen Spannungs-Dehnungs-Prüfungen, daß der Modul und die Zugerte etwa doppelt so groß wie diejenigen sind, welche man erhält, wenn der Beschleuniger in die Originalmischung eingeschlossen ist. Ferner ist der Hysteresiswert (Wärmeaufbau) um etwa 100°F verringert. Die auf diese Weise hergestellten Proben zeigen einen guten Ausgleich ihrer Eigenschaften und sind für die Anwendung bei der Herstellung von Reifen geeignet.

REPRODUCED FROM

909813/1451 BAD ORIGINAL

Beispiel 3

Der Versuch gemäß Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß sowohl Schwefel als auch der Beschleuniger aus den Dispersionen, welche mit der Polymerenlösung gemischt werden, fortgelassen sind. Diese Materialien werden anschließend auf einer Walze zu dem getrockneten Polymeren hinzugegeben. Wenn man in dieser Weise arbeitet, wird die Vermischung der sehr kleinen Menge an Beschleuniger mit dem Polymeren sehr erleichtert. Die Bewertungsdaten zeigen, daß die Eigenschaften des gemischten Materials im wesentlichen dieselben wie diejenigen des gemischten Materials sind, wie dies gemäß Beispiel 2 erhalten wurde.

BAD ORIGINAL

909813/1451  
GAB-ARC 048

Patentansprüche

1.) Verfahren zum Überführen von Polymeren in zusammengesetzte Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwünschten Bestandteile für die zusammengesetzten Massen zu dem betreffenden Polymeren hinzugibt, während es sich in Lösung in seinem Polymerisationsverdünnungsmittel befindet, die betreffenden Bestandteile für die zusammengesetzten Massen mit der Polymerenlösung eingehend mischt und das Polymere von dem Verdünnungsmittel abtrennt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestandteile für die zusammengesetzten Massen zu der Polymerenlösung als Dispersion in einem flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher vorzugsweise derselbe wie das Polymerisationsverdünnungsmittel ist, hinzugibt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dispersion aus Füllstoff, Weichmacher, Vulkanisationsmittel und Beschleunigungsaktivator in einem flüssigen Kohlenwasserstoff herstellt, die betreffende Dispersion zu der Polymerenlösung hinzugibt und damit eingehend mischt, das Polymere von dem zur Herstellung der Dispersion angewendeten flüssigen Kohlenwasserstoff und von dem Polymerisationsverdünnungsmittel abtrennt.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man danach einen Vulkanisationsbeschleuniger mit dem abgetrennten Polymeren vermischt und die Mischung vulkanisiert.

5.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerenlösung eine Lösung eines kautschukartigen Polybutadiens verwendet.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder nach Anspruch 3, ausgenommen wenn Anspruch 3 auf die Ansprüche 3 oder 4 bezogen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, welche bei der Abtrennung des Polymeren von dem Polymerisationsverdünnungsmittel und bzw. oder dem flüssigen Kohlenwasserstoff angewendet wird, unterhalb von etwa 121°C (250°F) liegt.

BAD ORIGINAL

909813/1451